Über neue Derivate des Azodicarbonesters.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

Von

Paul Fritzsche

aus Münster in Westfalen.

Tag der Promotion: 26. Juni 1911.

255

Referenten:

Professor Dr. **Fischer.**

Professor Dr. **Nernst.**

Universitäts-Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke), Berlin N. 24,
Linienstr. 158.

Dem Andenken meiner Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0173

Theoretischer Teil.

Im Jahre 1892 hatte J. Thiele[1]) aus Amidoguanidin die ersten Derivate der Azodicarbonsäure (Diimiddicarbonsäure) hergestellt: das Azodicarbonamidin

$$NH_2 . C(NH) N : N (NH) C . NH_2$$

sowie das Azodicarbonamid

$$NH_2 . CO . N : N . CO . NH_2$$

in der Hoffnung, aus diesen Körpern die Grundsubstanz aller Azokörper, das Diimid, gewinnen zu können. Es war ihm ferner gelungen, durch Einwirkung von Kalilauge bzw. Chlorbaryum auf Azodicarbonamid — dessen bedeutend einfachere Darstellung aus dem entsprechenden Hydrazodicarbonamid[2]) er inzwischen gefunden hatte — das Kaliumsalz sowie das Baryumsalz der Azodicarbonsäure zu erhalten. Aus diesen Salzen versuchte er durch Einwirkung verdünnter Säuren die freie Säure zu gewinnen und aus dieser durch Abspaltung von Kohlensäure zum Diimid zu gelangen:

$$\begin{matrix} N . COOH \\ \| \\ N . COOH \end{matrix} = \begin{matrix} NH \\ \| \\ NH \end{matrix} + 2\,CO_2$$

[1]) A. 270, 41 ff. (1892).
[2]) A. 271, 127 ff. (1892).

Indessen waren alle seine Versuche erfolglos, und er sprach schon damals die Ansicht aus, daß wahrscheinlich das Diimid in freiem Zustand nicht existenzfähig sein werde.

Ähnliche Versuche unternahmen im Jahre 1894 Curtius und Heidenreich, indem sie als Ausgangsmaterial für ihre Untersuchungen den Azodicarbonsäurediäthylester[3]) benutzten,

$$C_2H_5O_2C - N = N - CO_2C_2H_5$$

den sie selbst durch Oxydation des Hydrazodicarbonsäurediäthylesters[4]) mit konz. Salpetersäure erhalten hatten. Aber auch ihre Versuche führten zu keinem günstigeren Resultate.

Deshalb unternahm ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. O. Diels den Versuch, auf einem anderen Wege zum Diimid oder einem solchen Derivate desselben zu gelangen, in dem nur das Wasserstoffatom der einen Imidogruppe durch ein möglichst einfaches Radikal ersetzt ist.

Als Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen benutzte ich den soeben erwähnten Azodicarbonsäureester, den ich im wesentlichen nach der Vorschrift von Curtius und Heidenreich (s. o.) darstellte.

Zunächst wurde die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf den Azoester studiert. Denn wie sich bereits in verschiedenen Fällen gezeigt hat, besitzt Phosphorpentoxyd außer seiner wasserentziehenden Wirkung auch die Eigentümlichkeit, auf Carbaminsäureester in dem Sinne zu wirken, daß Kohlensäure und Äthylen abgespalten werden. So ist es unter anderen O. Diels und B. Wolf[5]) gelungen, durch Ein-

[3]) J. pr. Ch. 52 (2), 476 (1894).
[4]) J. pr. Ch. 52 (2), 478 (1894).
[5]) B. 39, 686 (1906).

wirkung von Phosphorpentoxyd auf Stickstofftricarbonsäureester das Carboxäthylisocyanat neben Kohlensäure, Wasser und Äthylen zu erhalten:

$$N(CO_2C_2H_5)_3 = OC : N . CO_2C_2H_5 + H_2O + CO_2 + 2\,C_2H_4$$

Eine gleiche Spaltung erzielten dieselben Forscher zum ersten Male bei stickstofffreien Estern, indem sie Malonester[6]) mit Phosphorpentoxyd behandelten. Sie erhielten auf diese Weise neben Wasser und Äthylen das interessante Kohlensuboxyd:

$$CH_2(CO_2C_2H_5)_2 = OC : C : CO + 2\,H_2O + 2\,C_2H_4$$

Analog diesen Fällen konnte man hoffen, daß auch bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf den Azodicarbonsäurediäthylester eine Spaltung in Diimid, Kohlensäure und Äthylen etwa nach folgender Gleichung eintreten würde:

$$\begin{matrix} N . COOC_2H_5 \\ \| \\ N . COOC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} NH \\ \| \\ NH \end{matrix} + 2\,CO_2 + 2\,C_2H_4$$

In der Kälte reagieren die genannten Stoffe nicht aufeinander. Läßt man dagegen die Dämpfe des siedenden Esters mit einem großen Überschuß von Phosphorpentoxyd, das auf 200° erhitzt ist, zusammentreten, so beobachtet man eine ziemlich heftige Gasentwicklung unter Schwarzfärbung des Kolbeninhaltes. Aus den abziehenden Gasen, die in einem Gefäß in flüssiger Luft kondensiert werden, lassen sich indessen nur große Mengen Kohlensäure nachweisen. Man muß also annehmen, daß entweder infolge der hohen

[6]) B. 39, 689 (1906).

Temperatur eine Zersetzung in dem gewünschten Sinne überhaupt nicht eingetreten ist, oder aber, daß sich das vorübergehend entstandene Diimid sofort weiter zersetzt hat, weil es in freiem Zustande nicht existenzfähig ist.

Da diese Versuche zu einem näheren Studium dieser Reaktion wenig einluden, so wurde beschlossen, zunächst die Eigenschaften des Azodicarbonsäureesters genauer zu untersuchen, um vielleicht auf diese Weise einen neuen Gesichtspunkt zur Darstellung des Diimids oder eines einfacheren Diimidderivates zu bekommen. Besonders eingehend wurde das Verhalten des Esters gegen aliphatische und aromatische Amine studiert, das ganz verschieden und teilweise recht eigenartig ist.

Läßt man ein primäres Amin, wie z. B. Anilin, auf den Azoester einwirken, so bildet sich nicht, wie man zunächst annehmen sollte, das bereits von Curtius und Burkhardt[7]) beschriebene Azodicarbonanilid, sondern es treten je 1 Mol. Azoester und 1 Mol. Anilin zu einem Additionsprodukt von der Formel

$$C_{12}H_{17}O_4N_3$$

zusammen

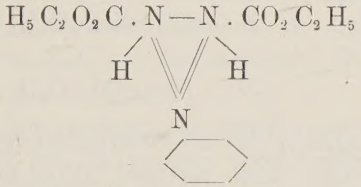
$$\begin{matrix} N - COOC_2H_5 \\ \| \\ N - COOC_2H_5 \end{matrix} + C_6H_5 . NH_2 =$$

$$C_6H_5 . NH_2 \begin{matrix} N - COOC_2H_5 \\ \| \\ N - COOC_2H_5 \end{matrix}$$

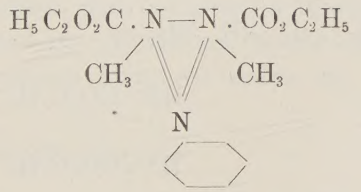
Welche Konstitution diesem farblosen Produkt zugeschrieben werden muß, ist ungewiß, da wegen der

[7]) J. pr. Ch. 58 (2), 227 (1898).

überaus schlechten Ausbeute eingehendere Versuche nach dieser Richtung hin nicht unternommen werden konnten. Da jedoch momentan bei der Vermischung der beiden Reagenzien eine tiefrotbraune Färbung auftritt, und erst nach längerer Zeit das Gemisch ganz allmählich wieder hellere Farbe annimmt, da ferner das isolierte, reine Produkt vollkommen farblos ist, und sogar beim Erhitzen mit konz. Kalilauge kein Geruch nach Anilin auftritt, so wird man vielleicht annehmen dürfen, daß zunächst Anilin an den Azoester locker gebunden ist, daß dieser unbeständige Azokörper aber sich zu dem weitaus beständigeren Hydrazokörper etwa von folgender Konstitution umlagert:



Ganz ähnlich verhält sich der Azoester gegen Dimethylanilin. Auch hier gelang es, wenngleich in schlechter Ausbeute, ein farbloses Produkt zu isolieren, das nach den Analysenresultaten ebenfalls als Additionsprodukt aus 1 Mol. Azoester und 1 Mol. Dimethylanilin angesehen werden muß. Auch ihm kann man vielleicht folgende Konstitution zuweisen:



Als weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung kann ein drittes derartiges Produkt angeführt werden, über das weiter unten berichtet werden soll. Ganz anders verhält sich der Azoester gegen sekundäre aromatische und primäre aliphatische Amine. Behandelt man 1 Mol. Azoester mit 2 Mol. Piperidin, Äthylamin oder Methylamin, so entstehen unter Austritt von 2 Mol. Alkohol mehr oder weniger gefärbte, im Gegensatz zum Azocarbonamid[8]) prachtvoll kristallisierte Säureamide, z. B. mit Äthylamin:

$$\begin{matrix} N - COO\,C_2H_5 \\ \| \\ N - COO\,C_2H_5 \end{matrix} + 2\,NH_2 . C_2H_5 = \begin{matrix} N - CO . NH . C_2H_5 \\ \| \\ N - CO . NH . C_2H_5 \end{matrix} + 2\,C_2H_5OH$$

Wieder anders ist das Verhalten des Azoesters gegen sekundäre und tertiäre aliphatische Amine, Diäthylamin und Triäthylamin. Hierbei wird der Azoester momentan, sogar bei starker Kühlung, zum Hydrazodicarbonsäurediäthylester reduziert.

Eine ähnliche Beobachtung macht man bei seiner Einwirkung auf Phenylhydrazin. Auch hier entsteht nicht das erwartete Phenylhydrazid, sondern der Azoester wird augenblicklich, sogar in einer Kältemischung, in ätherischer Lösung reduziert.

$$\begin{matrix} N . CO_2C_2H_5 \\ \| \\ N . CO_2C_2H_5 \end{matrix} + C_6H_5 . NH . NH_2 = \begin{matrix} HN . CO_2C_2H_5 \\ | \\ HN . CO_2C_2H_5 \end{matrix} + C_6H_6 + N_2$$

[8]) s. o. A. 270, 41 ff. (1892).

Weniger heftig, aber sonst analog verläuft die Reduktion des oben dargestellten Azodicarbonpiperidids mittels Phenylhydrazids zum Hydrazodicarbonpiperidid.

$$\begin{matrix} N \cdot CO \cdot NC_5H_{10} \\ \| \\ N \cdot CO \cdot NC_5H_{10} \end{matrix} + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 =$$

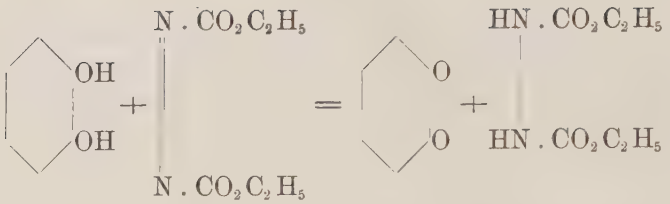
$$\begin{matrix} HN \cdot CO \cdot NC_5H_{10} \\ | \\ HN \cdot CO \cdot NC_5H_{10} \end{matrix} + C_6H_6 + N_2$$

Dieses sehr ausgeprägte Bestreben des Azoesters, anderen Verbindungen äußerst begierig Wasserstoff zu entziehen, ließ den Gedanken aufkommen, ihn als schwaches Oxydationsmittel, z. B. bei den zweiwertigen Phenolen, Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon zu benutzen.

In der Tat gelingt es unter Anwendung eines Überschusses von Azoester, Hydrochinon quantitativ über das Chinhydron zum p-Chinon zu oxydieren. Bei Resorcin tritt erst bei hoher Temperatur eine Reaktion ein, die zu keinem Resultat führte. Um so energischer wirkt der Azoester auf Brenzcatechin ein; doch ist es bisher nicht gelungen, das bereits von R. Willstätter und A. Pfannenstiel[9]) dargestellte o-Chinon aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren. Doch darf man aus der Entstehung braunschwarzer Produkte, in die sich auch nach R. Willstätters Angaben das o-Chinon allmählich zersetzt, annehmen, daß die Oxydation, wenn auch zu heftig in dem erwarteten Sinne verlaufen ist.

---

[9]) B. 37, 4744 ff. (1894).

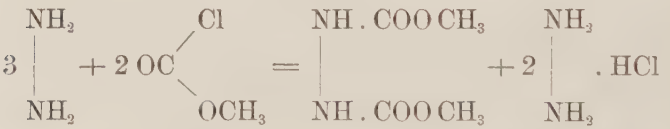


Nach allen diesen Versuchen schien kaum Aussicht vorhanden zu sein, vom Azodicarbonsäurediäthylester zum Diimid zu gelangen. Es wurde daher die Möglichkeit ins Auge gefaßt, daß die entsprechende Methylverbindung: Azodicarbonsäuredimethylester:

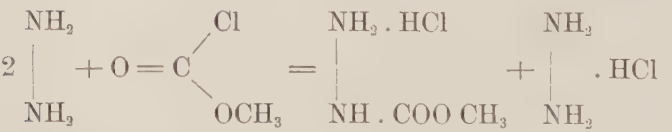
$$H_3C\,CO_2\,.\,N = N\,.\,CO_2\,CH_3$$

sich für manche Umsetzungen als geeigneter erwiese.

Analog der Darstellung des Hydrazodicarbonsäurediäthylesters[10]) durfte man erwarten, den Methylester durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chlorkohlensäuremethylester in methylalkoholischer Lösung nach der Gleichung



zu erhalten. Es stellte sich indessen heraus, daß der Chlorkohlensäuremethylester nur auf die eine NH_2-Gruppe einwirkt, indem die freiwerdende Salzsäure sofort an die andere NH_2-Gruppe herantritt



[10]) s. o. J. pr. Ch. 52 (2), 476 (1894).

Es entsteht auf diese Weise das Hydrazincarbonsäuremethylesterchlorhydrat. Neutralisiert man seine wäßrige Lösung mit Alkali und schüttelt sie alsdann mit Benzaldehyd, so scheidet sich eine wohlcharakterisierte Benzalverbindung ab, der wohl folgende Formel:

$$C_6H_5 . CH = N . NH . CO_2CH_3$$

zukommt.

Durch geeignete Behandlung des Chlorhydrates mit Alkali erhält man den freien Hydrazincarbonsäuremethylester.

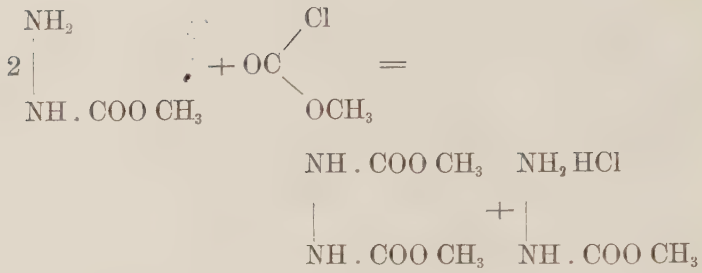
$$\begin{array}{l} NH_2 . HCl \\ | \\ NH . COO\,CH_3 \end{array} + KOH = \begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ NH . COO\,CH_3 \end{array} + K . Cl + H_2O$$

Er kristallisiert in prachtvollen, vollkommen farb- und geruchlosen Prismen; im Gegensatz zum Äthylester, den im Jahre 1903 O. Diels[11]) bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Stickstofftricarbonsäureester als nicht ganz reines, stechend riechendes Öl vom Siedepunkt 92° unter 13 mm Druck erhalten hatte. Der Methylester zeigt, wie man bei einem Hydrazinabkömmling erwarten konnte, stark basische Eigenschaften, und die NH_2-Gruppe besitzt eine außerordentliche Reaktionsfähigkeit.

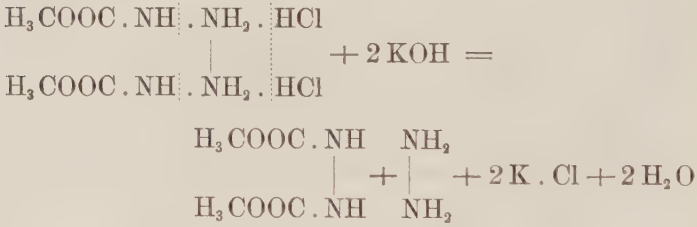
So gelingt es zunächst, durch Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf den freien Hydrazincarbonsäureester den Hydrazodicarbonsäuredimethylester zu gewinnen.

---

[11]) B. 36, 745 (1903).



Derselbe Körper entsteht noch auf verschiedene andere Weisen, z. B. aus dem Hydrazincarbonsäuremethylesterchlorhydrat durch längere Einwirkung von überschüssiger warmer konz. Kalilauge. Es ist das ein Reaktionsverlauf, der sehr merkwürdig und scheinbar für den verhältnismäßig unbeständigen freien Hydrazincarbonsäureester charakteristisch ist. Nach den bei dieser Reaktion erhaltenen Endprodukten darf man annehmen, daß die Kalilauge zunächst Salzsäure abspaltet, und daß dann durch weitere Einwirkung der überschüssigen Kalilauge zwei Moleküle des zunächst entstandenen Hydrazincarbonsäureesters unter Abspaltung von Hydrazin zu dem Hydrazoester etwa nach folgender Gleichung zusammengetreten sind:



Aus dem Hydrazoester läßt sich der entsprechende Azodicarbonsäuredimethylester durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure leicht gewinnen.

$$\begin{matrix} HN\,.\,COO\,CH_3 \\ \| \\ HN\,.\,COO\,CH_3 \end{matrix} + H\,.\,NO_3 = \begin{matrix} N\,.\,COO\,CH_3 \\ \| \\ N\,.\,COO\,CH_3 \end{matrix} + H\,.\,NO_2 + H_2O$$

Er siedet etwas tiefer als der Äthylester und reagiert, wenn auch weniger heftig, ganz ähnlich wie dieser. Irgendwelche Andeutungen für die Bildung von Diimid konnten auch bei ihm nicht aufgefunden werden.

Um so aussichtsreicher für die Gewinnung von Diimidderivaten erschien dagegen der Hydrazincarbonsäuremethylester, der zunächst durch die Darstellung einiger Derivate näher charakterisiert wurde. Mit Benzoylchlorid (I), Kaliumcyanat (II) sowie Phenylisocyanat (III) wurden ohne Schwierigkeit die entsprechenden Verbindungen:

I. Benzoylhydrazincarbonsäuremethylester

$$\begin{matrix} NH\,.\,CO\,C_6H_5 \\ | \\ NH\,.\,COO\,CH_3 \end{matrix}$$

II. Semicarbazidomonocarbonsäuremethylester

$$OC\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH\,.\,NH\,.\,COO\,CH_3 \end{matrix}$$

III. Monophenylsemicarbazidomonocarbonsäuremethylester

$$OC\begin{matrix} \diagup NH\,.\,C_6H_5 \\ \diagdown NH\,.\,NH\,.\,COO\,CH_3 \end{matrix}$$

erhalten.

Hierauf wurde der Versuch unternommen, den Hydrazincarbonsäureester direkt zum Diimidomonocarbonsäuremethylester etwa nach folgender Gleichung zu oxydieren:

$$\begin{array}{l} H \,.\, N \,.\, H \\ \quad\vdots\quad | \\ H \,.\, N \,.\, COO\,CH_3 \end{array} + O = \begin{array}{l} N \,.\, H \\ \| \\ N \,.\, COO\,CH_3 \end{array} + H_2O$$

Die Versuche mit Salpetersäure führten nicht zu dem gewünschten Resultate, da sich hierbei das salpetersaure Salz des Esters bildet und eine direkte Oxydation verhindert.

Ebensowenig Erfolg hatten die Oxydationsversuche mit Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpermanganat in Acetonlösung.

Auch Silberoxyd, mit dem R. Willstätter und A. Pfannenstiel (s. o.) die Oxydation von Brenzcatechin zum o-Chinon glatt gelungen war, wirkte im vorliegenden Falle unter sofortiger, stürmischer Gasentwicklung und Zersetzung ein.

Nachdem sich alle angewandten Oxydationsmittel als zu stark oder ungeeignet erwiesen hatten, wurde zuletzt der Versuch gemacht, die verhältnismäßig schwache Oxydationswirkung des Azodicarbonsäurediäthylesters zu verwerten. In der Tat gelingt es auf diese Weise, wenn auch nicht das gesuchte Diimidderivat, so doch eine Art Additionsverbindung zwischen den beiden Estern zu erhalten.

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ NH \,.\, COO\,CH_3 \end{array} + \begin{array}{l} N \,.\, COO\,C_2H_5 \\ \| \\ N \,.\, COO\,C_2H_5 \end{array} =$$

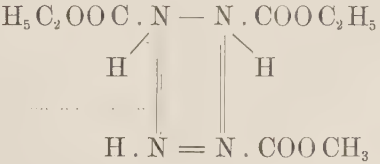
$$\begin{array}{l} H_2N \quad N \,.\, COO\,C_2H_5 \\ \quad | \quad\quad | \\ H_3COO\,NH \quad N \,.\, COO\,C_2H_5 \end{array}$$

Läßt man nämlich ein Gemisch der beiden Ester in Benzollösung unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit längere Zeit bei gelinder Wärme miteinander reagieren, so erhält man ein farbloses, lichtbrechendes, zersetzliches Öl, das auf Grund der Analysenresultate mit großer Wahrscheinlichkeit als ein Produkt von der Formel:

$$C_8H_{16}O_6N_4$$

aufgefaßt werden muß.

Welche Konstitution dieser Verbindung zugeschrieben werden muß, ist ungewiß, doch erscheint es nicht unberechtigt, auf Grund ihrer Unbeständigkeit und Farblosigkeit, ihres Verhaltens gegen konz. Kalilauge und in Analogie mit den früher beschriebenen Additionsprodukten des Azoesters mit Anilin und Dimethylanilin (s. o.) folgende Formel als wahrscheinlich aufzustellen:



Denn schon während der Reaktion, wie auch später beim Aufbewahren des Öles scheiden sich große Mengen Hydrazodicarbonsäurediäthylester ab, was auf eine Spaltung des Körpers an den beiden doppelten Stickstoffbindungen hinweist. Allerdings sollte bei dieser Zersetzung das Diimidderivat entstehen, das indessen nicht gefaßt werden konnte. Aber auch hier ist eine doppelte Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen vorhanden, so daß eine weitere Spaltung des vielleicht primär entstehenden Diimidderivates in Stickstoff, Kohlensäure und Methan

nicht ausgeschlossen ist. Eine direkte lockere Additionsverbindung kann ebenfalls nicht gut vorliegen, weil die Substanz farblos ist, und bei ihrer Behandlung mit konz. Kalilauge nicht das gelbe Kalisalz der Azodicarbonsäure ausfällt, wie man es bei einer rückwärtigen Spaltung des Additionsproduktes in Azoester und Hydrazinsäureester erwarten sollte, sondern eine ganz charakteristische, tieforangerote Färbung unter heftiger Gasentwicklung und massenhafter Abscheidung von Hydrazodicarbonsäurediäthylester eintritt. Ob sich bei diesem Vorgang vorübergehend das Kalisalz der oben angenommenen Verbindung oder das Kalisalz des Diimidderivates bildet, konnte nicht entschieden werden.

Experimenteller Teil.

Zur Gewinnung von größeren Mengen Azodicarbonsäurediäthylester und des entsprechenden Hydrazoesters wurde nach der Darstellungsmethode von Curtius und Heidenreich (J. f. pr. Ch. 52, 476 ff.) gearbeitet. Doch wurde zur Oxydation von 30 g Hydrazodicarbonsäurediäthylester an rauchender Salpetersäure nicht $^1/_{10}$, sondern $^1/_5$ Volumen der zum Lösen des Hydrazoesters nötigen Menge konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) angewendet und die Oxydation nach der Trennung der Flüssigkeit in zwei Schichten noch genau $1^1/_2$ Stunden fortgesetzt. Auf diese Weise lassen sich aus 30 g Hydrazoester 24—26 g ganz reiner Azoester gewinnen, während nach der alten Methode stets nur 12—15 g eines noch unreinen Produktes entstehen.

Additionsprodukt des Azodicarbonsäurediäthylesters mit Anilin.

$$H_5C_2O_2C.N = N.NO_2C_2H_5 + C_6H_5.NH_2$$

4 g vollkommen reiner Azoester werden mit 2,14 g (1 Mol.) Anilin in einem Reagensglase gemischt und an einem kühlen Platze 24 Stunden sich selbst überlassen. Die anfangs dünnflüssige, rotbraune Flüssigkeit erstarrt unter lebhafter Erwärmung allmählich zu einer zähflüssigen Masse, die mit 10 ccm 50proz.

Essigsäure unter Eiskühlung 1—2 Stunden behandelt wird. Hierbei verwandelt sich die zähe Masse in einen gelblichen Kristallbrei, der auf der Nutsche scharf abgesaugt, auf Ton getrocknet und durch 2- bis 3maliges Umkristallisieren aus Methylalkohol in Form kleiner farbloser Blättchen und Prismen erhalten wird.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 3 g, an reinem Produkt jedoch nur ca. 1 g. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1647 g Subst.: 0,3252 g CO_2, 0,0934 g H_2O.
0,1561 g Subst.: 21,75 ccm N (17,5°, 742 mm).

$C_{12}H_{17}O_4N_3$.

Ber.	C 53,93	H 6,37	N 15,73
Gef.	C 53,85	H 6,34	N 15,98

Die Verbindung schmilzt bei 138°; sie ist unlöslich in abs. Äther, Petroläther und 50proz. Essigsäure, ziemlich schwer löslich in Methylalkohol, leicht löslich in Äthylalkohol und Chloroform.

Additionsprodukt des Azodicarbonsäurediäthylesters mit Dimethylanilin.

$$H_5C_2O_2C.N = N.CO_2C_2H_5 + C_6H_5.N(CH_3)_2$$

4 g Azoester werden mit 2,78 g (1 Mol.) Dimethylanilin gemischt und an einem kühlen Orte 24 Stunden lang sich selbst überlassen. Die zunächst tiefdunkelbraune Flüssigkeit erstarrt allmählich unter starker Erwärmung zu einer hellgelben, festen Masse, die in einer Reibschale mit 10 ccm eiskalter 50proz. Essigsäure verrieben wird. Hierbei bleibt ein weißer Kristallbrei zurück, der auf der Nutsche scharf ab-

gesaugt, mit wenig eiskalter 50proz. Essigsäure gewaschen, auf Ton getrocknet und durch zweimaliges Umkristallisieren aus sehr wenig heißem Benzol in mikroskopisch kleinen Kristallen erhalten wird.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 3 g, an reinem Produkt nur 1,5 g.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1980 g Subst.: 0,4130 g CO_2, 0,1255 g H_2O.
0,1530 g Subst.: 18,8 ccm N (17,5°, 749 mm).

$C_{14}H_{21}O_4N_3$.

Ber.	C 56,95	H 7,12	N 14,24
Gef.	C 56,89	H 7,09	N 14,23

Der Körper schmilzt bei 75—76°. Er ist unlöslich in kaltem Wasser und kalter 50proz. Essigsäure, ziemlich schwer löslich in Benzol, sehr leicht löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol und Äther.

Azodicarbondipiperidid.

$H_{10}C_5N \cdot OC \cdot N = N \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$

Zu einer Lösung von 8 g Azoester in 5 ccm Petroläther werden unter Kühlung durch eine Kältemischung 8 g (2 Mol.) Piperidin tropfenweise hinzugegeben, wobei sich schon nach wenigen Augenblicken gelbe Kristalle abzuscheiden beginnen, und das Gemisch allmählich zu einem dicken Kristallbrei erstarrt. Ist alles Piperidin hinzugefügt, so läßt man noch einige Stunden zur Vervollständigung der Reaktion stehen, saugt den Niederschlag auf der Nutsche ab, wäscht mit Petroläther nach, bis der Geruch nach Piperidin vollkommen verschwunden ist, und kristallisiert den Rückstand aus wenig siedendem Methyl-

alkohol um. Hierbei scheidet sich der Azokörper in schönen, dicken, goldgelben Prismen ab.

Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 8 g (69 Proz. der Theorie). Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1512 g Subst.: 0,3125 g CO_2, 0,0983 g H_2O.
0,1531 g Subst.: 0,3191 g CO_2, 0,1080 g H_2O.
0,1878 g Subst.: 35,5 ccm N (16°, 736 mm).

$C_{12}H_{20}O_2N_4$.

Ber.	C 57,14	H 7,94	N 22,22
Gef.	C 56,37	H 7,27	N 21,92
	C 56,85	H 7,89	

Die Verbindung schmilzt bei 134—135° unter Zersetzung; sie ist unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Methylalkohol, leicht löslich in Äthylalkohol und Äther.

Hydrazodicarbondipiperidid.

$H_{10}C_5 . N . OC . NH — NH . CON . C_5H_{10}$

1,4 g Azodicarbondipiperid werden in 150 ccm abs. Äther gelöst und zu der tiefgelben Flüssigkeit eine Lösung von 1 g Phenylhydrazin in 5 ccm abs. Äther hinzugefügt. Nach wenigen Minuten beginnt sich Hydrazodicarbondiperidid in feinen, langen farblosen Nadeln abzuscheiden, und im Laufe von ½ Stunde ist die ganze, allmählich sich entfärbende Flüssigkeit mit einem dicken Kristallbrei durchsetzt, der abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus abs. Alkohol in langen seidenglänzenden Nadeln umkristallisiert wird. Die Ausbeute an dem Hydrazokörper ist fast quantitativ.

Zur Analyse wurde er im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1300 g Subst.: 0,2690 g CO_2, 0,1016 g H_2O.
0,1881 g Subst.: 35,6 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{12}H_{22}O_2N_4$.

Ber.	C 56,69	H 8,66	N 22,05
Gef.	C 56,43	H 8,74	N 21,98

Die Verbindung schmilzt bei 185°; sie ist unlöslich in abs. Äther, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in Chloroform.

Azodicarbondimethylamid.

$H_3C.HN.OC.N = N.CO.NH.CH_3$

3,5 g Azoester werden in 5 ccm abs. Alkohol gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von 0,6 g (2 Mol.) Methylamin in 2 ccm abs. Alkohol versetzt. Hierbei scheidet sich das Säureamid als orangegelbe Kristallmasse ab, die nach einstündigem Stehen auf der Nutsche abgesaugt, mit wenig abs. Alkohol nachgewaschen und aus viel siedendem Alkohol in Form schön ausgebildeter orangefarbener Blättchen erhalten wird.

Die Ausbeute an der reinen Substanz beträgt 2,1 g (60 Proz. der Theorie). Zur Analyse wurde sie im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1479 g Subst.: 0,1805 g CO_2, 0,0728 g H_2O.
0,0846 g Subst.: 27,8 ccm N (17°, 762 mm).
0,1123 g Subst.: 36,6 ccm N (16°, 755 mm).

$C_4H_8O_2N_4$.

Ber.	C 33,33	H 5,56	N 38,89
Gef.	C 33,28	H 5,51	N 38,78
			N 38,24

Die Verbindung schmilzt bei 169° unter Zersetzung; sie ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Petroläther.

Azodicarbondiäthylamid.

$$H_5C_2.HN.OC.N = N.CO.NH.C_2H_5$$

Dieses Derivat läßt sich ganz analog dem Azodicarbondiäthylamid in alkoholischer Lösung herstellen. Es kristallisiert aus viel siedendem Chloroform in schönen orangefarbenen Prismen vom Schmelzpunkt 133°. Auch hier beträgt die Ausbeute ca. 60 Proz. der Theorie.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,0925 g Subst.: 26,1 ccm N (16°, 745 mm).

$C_6H_{12}O_2N_4$.	Ber.	N 32,56
	Gef.	N 32,67

Oxydation von Hydrochinon zu Chinon durch Azodicarbonsäurediäthylester.

0,25 g Hydrochinon werden in einem Reagensglase mit 0,6 g (etwas mehr als 1 Mol.) Azoester gut gemischt und auf dem Wasserbade erhitzt. Schon nach wenigen Minuten bilden sich grünschwarze Kristalle von „Chinhydron“, die jedoch bald infolge weiterer Oxydation zu Chinon wieder verschwinden.

Sobald nach ungefähr ½ Stunde die Oxydation beendet ist, wird das in der Kälte zu einem dicken Kristallbrei erstarrte Gemisch mit 3 ccm absolutem Äther behandelt. Hierbei geht das leicht lösliche

p-Chinon vollkommen in Lösung, während der gleichzeitig entstandene, schwer lösliche Hydrazodicarbonsäurediäthylester zurückbleibt. Aus dem ätherischen Filtrat scheidet sich beim Verdunsten des Äthers das Chinon in schönen goldgelben Kristallen ab, die durch Abpressen auf Ton von dem anhaftenden, im Überschuß vorhandenen Azoester befreit werden. Die Ausbeute an Chinon beträgt 0,24 g, an Hydrazoester 0,4 g. Es zeigt sich also, daß bei Anwendung eines Überschusses von Azoester das angewandte Hydrochinon quantitativ zum Chinon oxydiert wird. Läßt man dagegen in ziemlich verdünnter ätherischer Lösung Hydrochinon und Azoester aufeinander einwirken, so scheidet sich nach einigen Stunden das „Chinhydron“ in prachtvoll ausgebildeten grünschwarzen Kristallen aus.

Hydrazincarbonsäuremethylesterchlorhydrat.

$$\begin{array}{l} NH_2 \,.\, H\,Cl \\ | \\ NH \,.\, COO\,CH_3 \end{array}$$

Zu einer Lösung von 25 g Chlorkohlensäuremethylester in 75 ccm Methylalkohol läßt man unter Eiskühlung und unter beständigem Umschütteln eine Lösung von 12 g Hydrazinhydrat in 25 ccm Methylalkohol ziemlich schnell hinzutropfen. Schon nach wenigen Augenblicken beginnt sich Hydrazinchlorhydrat abzuscheiden, während das gleichzeitig entstehende Hydrazincarbonsäuremethylesterchlorhydrat in Lösung bleibt. Ist alles Hydrazin zugetropft, so läßt man das Gemisch zur Vervollständigung der Reaktion noch $^1/_2$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen, filtriert dann ab und dampft das methylalkoholische Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Trockne ein.

Die zurückbleibende Kristallmasse (20 g) wird aus 50 ccm abs. Alkohol umkristallisiert. Hierbei scheidet sich das Reaktionsprodukt beim langsamen Abkühlen der alkoholischen Lösung in Form irisierender farbloser Blättchen ab. Die Ausbeute beträgt 9—10 g. Beim Eindampfen des alkoholischen Filtrates auf etwa 10 ccm scheiden sich beim Abkühlen abermals 5 g reinen salzsauren Hydrazinesters ab. Die Gesamtausbeute beträgt also 14—15 g (49 Proz. der Theorie).

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1675 g Subst.: 0,1162 g CO_2, 0,0812 g H_2O.
0,0880 g Subst.: 17,4 ccm N (17°, 726 mm).
0,0768 g Subst.: 6,10 ccm $^1/_{10}$ n. Ag NO_3-Lösung.

$C_2H_7O_2N_2Cl$.

Ber.	C 18,98	H 5,54	N 22,15	Cl 28,04
Gef.	C 18,92	H 5,42	N 22,23	Cl 28,15

Das Salz schmilzt bei 160°; es zeigt in wäßriger Lösung stark saure Reaktion und ist leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer löslich in kaltem abs. Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther.

Benzalhydrazincarbonsäuremethylester.

$$\begin{array}{l} N = CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ NH \cdot COO\,CH_3 \end{array}$$

1,5 g salzsaurer Hydrazincarbonsäuremethylester werden in 10 ccm Wasser gelöst, die stark sauer reagierende Lösung mit $^1/_{10}$ n. Natronlauge genau neutralisiert und diese Lösung mit 1,3 g (1 Mol.) Benzaldehyd geschüttelt. Hierbei scheidet sich die Benzalverbindung sofort als dicker, weißer Kristallbrei ab, der nach $^1/_4$ Stunde abgesaugt, über Phosphor-

pentoxyd getrocknet und aus heißem Wasser oder verdünntem Alkohol in sehr schön ausgebildeten, langen, dicken, farblosen Prismen auskristallisiert. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1195 g Subst.: 0,2653 g CO_2, 0,0606 g H_2O.
0,1896 g Subst.: 25,8 ccm N (17°, 743 mm).

$C_9H_{10}O_2N_2$.

Ber.	C 60,67	H 5,62	N 15,73
Gef.	C 60,55	H 5,67	N 15,66

Die Verbindung schmilzt bei 146°; sie ist leicht löslich in abs. Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser und verdünntem Alkohol, ganz unlöslich in kaltem Wasser.

Hydrazincarbonsäuremethylester.

NH_2
|
$NH.COOCH_3$

2,25 g festes Kaliumhydroxyd werden in der gleichen Menge Wasser gelöst, und die gut gekühlte Lauge in einer Portion zu 5 g feingepulvertem salzsauren Hydrazincarbonsäuremethylester gegeben. Das hierbei entstehende Gemisch von Kaliumchlorid und Hydrazincarbonsäuremethylester wird sofort mit 150 ccm abs. Äther $^1/_4$ Stunde geschüttelt. Nach dem Abgießen der ätherischen Lösung wird das Ausschütteln noch zweimal mit je 150 ccm abs. Äther wiederholt, bis alles Wasser von dem Äther aufgenommen ist und das anfangs schmierigölige Kaliumchlorid pulverig zu Boden sinkt. Dann vereinigt man die ätherischen Extrakte, destilliert den Äther bis auf 20 ccm und dunstet den Rest des Äthers bei

gewöhnlicher Temperatur ein. Hierbei scheidet sich auf Zusatz einiger Impfkristalle der Ester in prachtvollen, oft zu Büscheln vereinigten Prismen aus. Zur nochmaligen Reinigung kann das Produkt leicht aus viel Äther oder Benzol umkristallisiert werden. Auch gelingt es, den Ester im Vakuum unter 12 mm Druck bei 108° unzersetzt zu destillieren, wobei das farblose Destillat in der Vorlage sofort zu langen, dicken Prismen erstarrt. Schließlich läßt sich der Ester bei vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbade sublimieren.

Die Ausbeute an dem reinen Produkt beträgt 3,3 g (92 Proz. der Theorie).

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1894 g Subst.: 0,1863 g CO_2, 0,1153 g H_2O.
0,1206 g Subst.: 32,0 ccm N (16°, 759 mm).

	$C_2H_6O_2N_2$.		
Ber.	C 26,67	H 6,67	N 31,11
Gef.	C 26,83	H 6,81	N 30,89

Der Ester schmilzt bei 63° und zeigt in wäßriger Lösung ganz schwach alkalische Reaktion. Er ist mit Wasserdämpfen flüchtig, löst sich leicht in Wasser, Äthylalkohol und Methylalkohol, schwer in abs. Äther und Benzol und ist fast unlöslich in Petroläther.

Benzoylhydrazincarbonsäuremethylester.

$$\begin{array}{l} NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | \\ NH \cdot COO\,CH_3 \end{array}$$

1 g Hydrazincarbonsäuremethylester wird in 200 ccm abs. Äther gelöst und hierzu unter Eiskühlung tropfenweise eine Lösung von 1 g Benzoylchlorid in 50 ccm abs. Äther gegeben. Es scheidet sich sofort

salzsaurer Hydrazincarbonsäuremethylester in weißen Flocken ab, während die entstandene Benzoylverbindung in Lösung bleibt. Nachdem alles Benzoylchlorid eingetragen ist, läßt man noch 2 Stunden zur Vervollständigung der Reaktion stehen, filtriert von dem salzsauren Salze ab und dampft das ätherische Filtrat bis auf 10 ccm ein. Beim langsamen Verdunsten dieser Lösung scheidet sich auf Zusatz einiger Impfkristalle die Benzoylverbindung in farblosen Nadeln ab, die zur nochmaligen Reinigung aus wenig heißem Wasser umkristallisiert werden können.

Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 1 g (92 Proz. der Theorie).

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1743 g Subst.: 0,3553 g CO_2, 0,0798 g H_2O.
0,1636 g Subst.: 20,2 ccm N (17°, 764 mm).

$C_9H_{10}O_3N_2$.

Ber.	C 55,67	H 5,16	N 14,43
Gef.	C 55,59	H 5,12	N 14,61

Die Verbindung schmilzt bei 138°; sie ist unlöslich in Petroläther und Benzol, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Äther.

Hydrazodicarbonsäuredimethylester.

$$\begin{array}{l} NH-COOCH_3 \\ | \\ NH-COOCH_3 \end{array}$$

1. Aus Hydrazincarbonsäuremethylester und Chlorkohlensäuremethylester.

1 g Hydrazincarbonsäuredimethylester wird in 100 ccm abs. Äther gelöst und hierzu tropfenweise eine Lösung von 1 g Chlorkohlensäuremethylester in

10 ccm abs. Äther gegeben. Jeder Tropfen verursacht eine Fällung von salzsaurem Hydrazincarbonester, während der sich gleichzeitig bildende Hydrazoester in Lösung bleibt. Nach einstündigem Stehen wird vom Niederschlage abfiltriert und das Filtrat auf 10 ccm eingedampft, wobei sich der Hydrazodicarbonsäuredimethylester sofort in schönen, farblosen Prismen abscheidet. Zur Reinigung kann das Rohprodukt aus abs. Äther oder sehr wenig abs. Alkohol umkristallisiert werden.

Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 0.8 g (97% der Theorie).

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1452 g Subst.: 0,1733 g CO_2, 0,0693 g H_2O.
0,1655 g Subst.: 27,0 ccm N (15°, 760 mm).

	$C_4H_8O_4N_2$.		
Ber.	C 32,43	H 5,41	N 18,92
Gef.	C 32,55	H 5,34	N 19,07

Der Ester schmilzt bei 131°; er ist außerordentlich beständig, wird selbst von starken Säuren und Basen nicht angegriffen, verhält sich überhaupt im allgemeinen wie der entsprechende Äthylester, kristallisiert in derselben Kristallform, zeigt jedoch in seinen Löslichkeitsverhältnissen starke Abweichungen. Er ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther.

2. Aus salzsaurem Hydrazincarbonsäuremethylester und Kaliumhydroxyd.

1,8 g festes Kaliumhydroxyd werden in 10 ccm H_2O gelöst und in die noch warme Lauge 4 g feingepulvertes Hydrazinesterchlorhydrat in kleinen Portionen eingetragen. Das Salz löst sich unter schwacher

Gasentwicklung, wahrscheinlich infolge teilweiser sekundärer Bildung von Ammoniak, wie aus dem Geruch zu schließen ist. Die wäßrige Lösung wird im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd zur Trockne eingedunstet, der Rückstand fünf- bis sechsmal mit heißem abs. Äther extrahiert, da der Ester nur schwer in Äther löslich ist, und die ätherischen Filtrate stark eingedunstet. Hierbei scheidet sich der Hydrazoester kristallinisch ab. Die Ausbeute beträgt 3,5—4 g, doch ist das Produkt mit geringen Mengen Hydrazinester verunreinigt, von denen es sich nur schwer trennen läßt.

Der Hydrazodicarbonsäuredimethylester läßt sich also auf verschiedene Weise gewinnen, doch hat sich die Darstellungsmethode aus Hydrazinester und Chlorkohlensäureester, was Ausbeute und Reinheit des Produktes betrifft, als die beste erwiesen.

Azodicarbonsäuredimethylester.

$$\begin{matrix} N - COO\,CH_3 \\ \| \\ N - COO\,CH_3 \end{matrix}$$

2 g Hydrazodicarbonsäuredimethylester werden in 2 ccm konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) gelöst und unter Eiskühlung 4 ccm rauchende Salpetersäure hinzugefügt. Die anfangs tiefgelbe Lösung beginnt sich allmählich unter Entwicklung von Stickoxyden tieforange zu färben, und nach $^1/_2$ Stunde ist die Oxydation beendet. Die Lösung wird jetzt mit eiskaltem Wasser verdünnt, bis das Oxydationsprodukt zu Boden sinkt, der Ester mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung dreimal mit eiskaltem Wasser gewaschen, die letzten Spuren der Salpetersäure mit etwas Natriumcarbonatlösung neutralisiert, die äthe-

rische Lösung mit Kalziumchlorid getrocknet, der Äther im Vakuum abgedunstet und das rückständige orangegelbe Öl im Vakuum bei 96° unter 25 mm Druck destilliert.

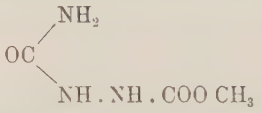
Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0,1343 g Subst.: 0,1624 g CO_2, 0,0485 g H_2O.
0,0637 g Subst.: 10,6 ccm N (18°, 739 mm).

	$C_4H_6O_4N_2$.		
Ber.	C 32,88	H 4,11	N 19,18
Gef.	C 32,98	H 4,04	N 18,98

Das leicht bewegliche Öl verhält sich wie der entsprechende Äthylester: Es riecht stechend, bildet mit konz Alkalien gelbe Salze, ebenso mit Piperidin das oben beschriebene Azodicarbondiperidid. Im allgemeinen scheint es jedoch so, als ob die Reaktionen weniger heftig vor sich gehen.

Semicarbazidmonocarbonsäuremethylester.



4 g Hydrazincarbonsäuremethylesterchlorhydrat werden in 15 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung eine Lösung von 2,6 g Kaliumcyanat in 5 ccm Wasser hinzugefügt. Man beobachtet eine schwache Gasentwicklung, wahrscheinlich von Stickstoff infolge teilweiser Zersetzung des Esters. Die wäßrige Lösung wird im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd eingedunstet, der Rückstand mit abs. Alkohol ausgekocht und das alkoholische Filtrat im Vakuum eingedunstet. Hierbei scheidet sich das Harnstoffderivat in kleinen farblosen Kristallen ab, die zur voll-

kommenen Reinigung noch einmal aus siedendem abs. Alkohol umkristallisiert werden.

Die Ausbeute beträgt 3,5 g (83 Proz. der Theorie).

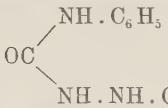
Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1629 g Subst.: 0,1611 g CO_2, 0,0760 g H_2O.
0,1067 g Subst.: 29,9 ccm N (17°, 727 mm).

	$C_3H_7O_3N_3$.		
Ber.	C 27,07	H 5,26	N 31,58
Gef.	C 26,97	H 5,22	N 31,55

Die Verbindung schmilzt bei 169°—170°; sie ist leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer löslich in siedendem abs. Alkohol, unlöslich in kaltem abs. Alkohol und Äther.

Monophenylsemicarbazidmonocarbonsäuremethylester.



2 g Hydrazincarbonsäuremethylester werden in 100 ccm abs. Äther gelöst und eine Lösung von 5 g Phenylisocyanat in 10 ccm abs. Äther hinzugefügt. Nach kurzer Zeit beginnt sich das Harnstoffderivat in kleinen, farblosen, zu Büscheln vereinigten Kristallen abzuscheiden. Nach einstündigem Stehen werden die abgeschiedenen Kristalle abfiltriert und aus Wasser oder Benzol umkristallisiert.

Die Ausbeute beträgt 3,1 g (70 Proz. der Theorie).

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

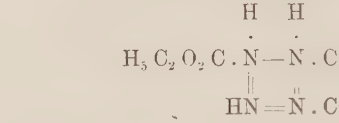
0,1327 g Subst.: 0,2511 g CO_2, 0,0619 g H_2O.
0,1799 g Subst.: 32,0 ccm N (20°, 734 mm).

$C_9H_{11}O_3N_3$.

Ber.	C 51,66	H 5,25	N 20,10
Gef.	C 51,61	H 5,22	N 20,02

Der Körper schmilzt bei 164°—165°; er ist unlöslich in Äther und Chloroform, schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol.

Additionsprodukt des Azodicarbonsäurediäthylester mit Hydrazincarbonsäuremethylester.



2 g ganz reiner Hydrazincarbonsäuremethylester werden in 5 ccm frisch destilliertem Benzol gelöst und mit 3,88 g (genau 1 Mol.) Azoester am Rückflußkühler auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde erhitzt, wobei allmählich unter schwacher Gasentwicklung vollkommene Entfärbung eintritt. Dann läßt man 1 Stunde im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd erkalten, wobei sich eine größere Menge Hydrazodicarbonsäurediäthylester abscheidet. Von diesem Niederschlage wird möglichst schnell abfiltriert und das Filtrat unter stark vermindertem Druck eingedunstet. Das zurückbleibende, stark lichtbrechende, aromatisch riechende, dickflüssige Öl wird sofort verbrannt, da es sich bereits nach kurzer Zeit zersetzt und eine Reinigung durch Lösungsmittel oder eine Destillation sogar unter einem Druck von 0,4 mm nicht möglich war.

0,1877 g Subst.: 0,2657 g CO_2, 0,1016 g H_2O.
0,1213 g Subst.: 22,4 ccm N (20°, 748 mm).

$C_8H_{16}O_6N_4$.

Ber.	C 36,36	H 6,06	N 21,21
Gef.	C 38,61	H 6,06	N 21,17

Das Öl ist überaus unbeständig; schon nach wenigen Stunden beginnt an der Luft Zersetzung unter Entwicklung kleiner Gasbläschen; auch im eingeschmolzenen Rohre tritt nach wenigen Tagen Zersetzung ein, was an der Abscheidung von Hydrazodicarbonsäurediäthylester zu erkennen ist.

Bei der Behandlung mit konz. Kalilauge tritt sofort eine stürmische Gasentwicklung unter intensiv rotgelber Färbung der Lauge ein, vielleicht infolge Bildung des unbeständigen Kaliumsalzes der freien Azomonocarbonsäure oder infolge Bildung des Kaliumsalzes des Additionsproduktes. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein dicker Kristallbrei ab, der, auf Ton gepreßt und nach dem Trocknen aus heißem Wasser umkristallisiert, sich als Hydrazodicarbonsäurediäthylester erweist.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität zu Berlin im November 1909 begonnen und im März 1911 beendet.

Für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse bin ich Sr. Exzellenz, dem Wirkl. Geh. Rat Prof. Dr. Emil Fischer zu großem Dank verpflichtet.

Im besonderen aber sei es mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. O. Diels für seine vielseitige Unterstützung und sein reges Interesse, das er mir stets entgegenbrachte, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 6. Mai 1888 wurde ich, Paul Fritzsche als Sohn des im Herbst vorigen Jahres verstorbenen Postrats Fritzsche zu Münster in Westfalen geboren. Ich bin evangelischen Glaubens. Michaelis 1906 verließ ich das Kgl. Luisengymnasium zu Berlin mit dem Zeugnis der Reife, bezog dann die Kgl. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin und widmete mich dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie. Seit Ostern 1907 arbeitete ich in dem I. Chemischen Institut der Berliner Universität, bestand daselbst am 12. November 1909 das anorganische und organische Verbandsexamen und war die letzten drei Semester beschäftigt, die experimentellen Arbeiten für meine Doktordissertation auszuführen. Die Promotionsprüfung bestand ich am 1. Juni 1911.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Biedermann, v. Buchka, Diels, Emil Fischer, Fock, Gabriel, van 't Hoff, Löb, Pschorr, Stock und Wichelhaus (Chemie); Erdmann, Lasson, Riehl (Philosophie); Börnstein, Rubens (Physik); Klein † (Mineralogie); Aschkinaß † (Mathematik).

Allen meinen hochverehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen ergebensten Dank.